

## CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that the below listed documents are being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to:

**Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450**

on February 24, 2003.

H. Chin Barnhill  
Hui Chin Barnhill

In Re Application of: Lee et al.

Group Art Unit: 1752

Serial No.: 10/714,052

Examiner: Unassigned

Filed: November 14, 2003

Docket No. 250913-1020

For: **Low Polydispersity Resin, and Preparation Thereof**

The following is a list of documents enclosed:

Return Postcard  
Claim of Priority to and Submission of...  
Certified Copy of Priority Document



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re Application of: Lee et al.

Group Art Unit: 1752

Serial No.: 10/714,052

Examiner: Unassigned

Filed: November 14, 2003

Docket No. 250913-1020

For: **Low Polydispersity Resin, and Preparation Thereof**

**CLAIM OF PRIORITY TO AND  
SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF REPUBLIC OF CHINA APPLICATION  
PURSUANT TO 35 U.S.C. §119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

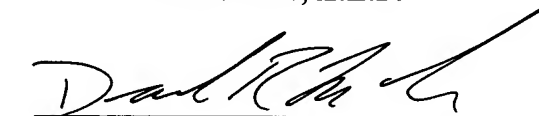
Sir:

In regard to the above-identified pending patent application and in accordance with 35 U.S.C. §119, Applicants hereby claim priority to and the benefit of the filing date of Republic of China patent application entitled, "Low Polydispersity Resin, and Preparation Thereof", filed August 5, 2003, and assigned serial number 92121346. Further pursuant to 35 U.S.C. §119, enclosed is a certified copy of the Republic of China patent application

Respectfully Submitted,

**THOMAS, KAYDEN, HORSTEMEYER  
& RISLEY, L.L.P.**

By:

  
Daniel R. McClure, Reg. No. 38,962

100 Galleria Parkway, Suite 1750  
Atlanta, Georgia 30339  
770-933-9500

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

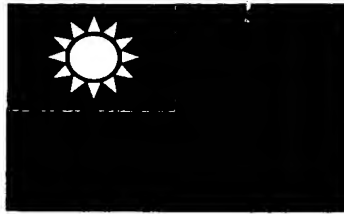
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2003 年 08 月 05 日  
Application Date

申請案號：092121346  
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2004 年 1 月 12 日  
Issue Date

發文字號：09320040670  
Serial No.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※ 申請日期：

※IPC 分類：

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

具較低聚合度分佈性之樹脂、製造方法及其用途

Resin with low polydispersity index, and  
preparation process, and use thereof

## 貳、申請人：(共 1 人)。

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院 /

INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

代表人：(中文/英文) 翁政義/Weng, Cheng-I

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號

國 籍：(中文/英文) 中華民國 TW

**參、發明人：(共 6 人)**

**姓 名：(中文/英文)      ID：**

1. 李頂瑜/ Ting-Yu Lee      ID：S120267847
2. 余昭穎/ Choa-Ying Yu      ID：E122025088
3. 徐美玉/ Meei-Yu Hsu      ID：E220395981
4. 王先知/ Shian-Jy Wang      ID：A220885100
5. 丁 晴/ Ching Ting      ID：H220790676
6. 時國誠/ Kuo-Chen Shih      ID：E120125718

**住居所地址：(中文/英文)**

1. 新竹市綠水路 53 號 5 樓
2. 高雄市鹽埕區新興街 162 號
3. 高雄市三民區熱河一街 339 號 3 樓
4. 新竹縣竹東鎮金福街 6 巷 25 號
5. 新竹市光復路二段 303 號 6 樓
6. 高雄市左營區安吉街 431 號 10 樓

**國 籍：(中文/英文)**

1. 中華民國 TW
2. 中華民國 TW
3. 中華民國 TW
4. 中華民國 TW
5. 中華民國 TW
6. 中華民國 TW

#### 肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 伍、中文發明摘要：

一種具較低聚合度分佈性之樹脂及其製造方法，包括在至少一種之起始劑(initiator)及至少一種之鏈轉移劑(chain transfer reagent)存在的狀況下，將一種或一種以上之相異單體進行聚合反應，其中該相異單體係擇自由壓克力單體及冰片烯衍生物所組成之族群中。若進一步將發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂應用在光阻劑的製備上，則可輕易的達到提昇光阻圖形解析度之目的。

## 陸、英文發明摘要：

A resin with low polydispersity index and a process for preparing the same. The process includes polymerizing at least one monomer with an initiator and a chain transfer reagent, wherein the monomer is an acrylate monomer having at least one ethylenically unsaturated bonds or norbornene derivatives. Furthermore, a photoresist composition containing the resin composition according to the present invention can increase pattern resolution in lithography process.



**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**  
無。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明提供一種具較低聚合度分佈性之樹脂及其製造方法，特別是關於一種適用於光阻劑之樹脂組成物及其製造方法。

### 【先前技術】

在半導體元件朝尺寸縮小的趨勢下，十分需要在微影製程中形成更精準的圖案，以使半導體元件在設計上能夠達到更高度的集積化。在此技術的趨勢與市場的需求下，基板技術將朝向高密度配線、薄形化、細線化及高縱寬比等方向發展，以提供未來電子與光電多樣化的載板技術需求，而光阻劑在半導體製程朝更微小的線寬及設計上係扮演著最重要的角色之一。

目前使用上為乾膜光阻或液態光阻，對於載板高密度配線與多層化的趨勢下，此技術將會受到應用上的限制。在半導體之微影蝕刻步驟所使用之光阻劑主要係包含光酸產生物、樹脂組成物及溶劑等三大成分，另外也可視光阻劑之性能需要而添加少量的溶解抑制劑、抗氧化劑、熱安定劑、光安定劑、潤滑劑、消泡劑、平坦劑、填充劑及增稠劑等成分。其中光阻劑的效能(包含光阻劑與半導體基板的附著度、光阻的圖形完整性、高縱寬比及光阻解析度等)，主要係受組成之樹脂成份與特性的影響。

一般來說，適用於光阻劑之樹脂成分，若其分子量之分佈範圍愈窄，也就是其聚合度分佈性指數(重量平均分子量與數目平均分子量之比值， $M_w/M_n$ )(polydispersity index, PDI)愈低的話，由其所組成之光阻劑應用於半導體微影蝕刻步驟上通常具有較佳之效能。但是，傳統利用一般聚合法(單純之自由基聚合

法)所產生之樹脂，例如在美國專利公告第 20020031719 號中所揭示之一種應用於光阻劑中之樹脂組合物製造方法所得之樹脂產物，由於係單純利用自由基起始劑來進行單體之聚合，而無法有效的控制樹脂產物之分子量，所以所得之樹脂產物其分子量分佈範圍較寬(其聚合度分佈性指數約為 2~3.5 以上)，如此一來，導致以此傳統聚合法所得之樹脂作為主要成份之光阻劑其效能降低，若利用於高解析度的半導體製程中將降低製程的穩定性。

為了使微影蝕刻步驟之解析度提高，進而使半導體製程能夠更高度的集積化，因此，開發出一種具有較窄分子量分佈以增加光阻劑效能之樹脂，是目前半導體微影蝕刻製程技術上亟需研究之重點。

#### 【發明內容】

有鑑於此，本發明之目的在於提供一種具較低聚合度分佈性之樹脂，其除了利用自由基起始劑來聚合單體外，更使用了鏈轉移劑(chain transfer reagent)來進行控制性自由基聚合反應，以有效及精準控制所產生之樹脂的分子量及其聚合度分佈性指數以調控樹脂之特性，而且，所得到之樹脂亦同時具有較低的聚合度分佈性指數。因此，當本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂應用在光阻劑的製備上，可輕易的調整此作為光阻劑主成份的樹脂特性，以達到提昇光阻劑效能之目的。

本發明之另一目的係在於提供一種具較低聚合度分佈性之樹脂之製造方法，以完成本發明所述之具較低聚合度分佈性樹脂組成物的製備。

為達上述目的，本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹

脂，其組成成份係包含下列成份之反應產物：

反應性單體；

至少一種之起始劑(initiator)；以及

至少一種之鏈轉移劑(chain transfer reagent)。

根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，在一較佳實施例中，該反應性單體可為一種或一種以上之相異單體，其中該相異單體係為壓克力單體及其衍生物。

另一方面，根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，該反應性單體也可為一種冰片烯衍生物，或是一種以上之相異冰片烯衍生物來作為反應性單體。

又一方面，根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，作為反應性單體之組成可為包含下列比例之成份：

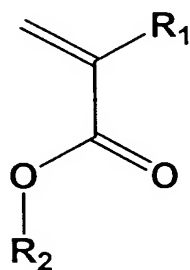
0.00001 至 100%重量百分比之一種或一種以上之冰片烯衍生物；以及

0 至 99.99999%重量百分比之一種或一種以上之壓克力單體，其中該重量百分比係以該反應性單體總重為基準。

在本發明之另一較佳實施例中，本發明所述之該反應性單體更可為至少兩種之相異單體，其中該至少兩種之相異單體係同時包括壓克力單體及冰片烯衍生物。

根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中壓克力單體，可例如為丙烯酸、甲基丙烯酸酯、二甲基胺乙基丙烯酸酯、二乙基胺乙基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯，丙烯酸乙己酯、烷基甲基丙烯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸己二酸酯、新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸

羧基第三戊酸酯、二(甲基)丙烯酸二環戊二烯酯、二(甲基)丙烯酸二環戊二烯酯、烯丙基化的二(甲基)丙烯酸環己酯、二(甲基)丙烯酸異氰尿酸酯、三羥甲基三(甲基)丙烯酸丙酯、二戊赤蘚醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二戊赤蘚醇三(甲基)丙烯酸酯、戊赤蘚醇三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯氧乙基)異氰酸尿酸酯、二戊赤蘚醇五(甲基)丙烯酸酯、二戊赤蘚醇六(甲基)丙烯酸酯或是上述丙烯酸酯單體其任意碳上之氫被一烷基、烷氧基、氟原子或鹵素原子所置換之衍生物；此壓克力單體，亦可為符合公式(I)所述結構之壓克力單體，

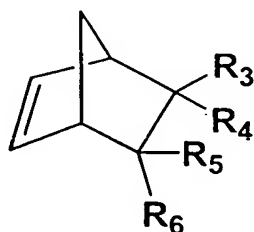


公式(I)

其中  $\text{R}_1$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者； $\text{R}_2$  係為氫原子、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、金剛基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(I)所述結構之壓克力單體一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-\text{R}''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $\text{R}''$  係視需要擇自由含有 1-12 碳原子之經取代或未經取代之烷基、硫烷基、炔氧基、烷氧基、烷脂基、烷

烯基、炔基、烯氧基、雜環基、芳基、芳烷基、雜芳基、脂肪基及其組合物所組成之族群中，且 R" 之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該單體亦可為具有如下列公式(II)所述結構之冰片烯衍生物，



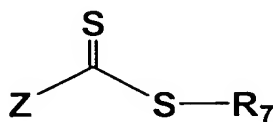
公式(II)

其中 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及 R<sub>6</sub> 可為相同或不同之取代基，且 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及 R<sub>6</sub> 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(II)所述結構之冰片烯衍生物之一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、-R"、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"或 OR"所取代，其中 R"之定義如上所述，且 R"之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該起始劑可為可產生自由基之化合物，比如：過氧化物自由基起始劑或是偶氮化合物自由基起始劑，可例如為 2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-氰基-2-丁烷)、二甲基-2,2'-偶氮雙(異丁酸甲酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮雙(環己烷腈)、2-(第三丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(1,1)-雙(羥甲

基)-2-羥乙基]丙醯胺、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-羥乙基]-丙醯胺、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基丁腈)二氫氯酸、2,2'-偶氮雙(2-腈丙烷)二氫氯酸、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯亞胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙基]丙醯亞胺)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯亞胺]、2,2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物、2,2'-偶氮雙(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、過乙酸第三丁酯、第三丁基過氧醋酸酯、第三丁基過氧苯甲酸酯、第三丁基過氧辛酸酯、第三丁基過氧新癸酸酯、第三丁基過氧異丁酸酯、第三戊基過氧第三戊酸酯、第三丁基過氧第三戊酸酯、二異丙基過氧二碳酸酯、二環己基過氧二碳酸酯、二枯基過氧化物、二苯醯基過氧化物、二月桂醯基過氧化物、過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸銨、二第三丁基過氧化物、二第三丁基次亞硝酸鹽、二枯基次亞硝酸鹽。

而本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂其所適用之鏈轉移劑，可為可逆性區段添加鏈轉移劑(reversible addition-fragmentation chain transfer reagent)，亦可利用具有公式(III)所述結構之鏈轉移劑，

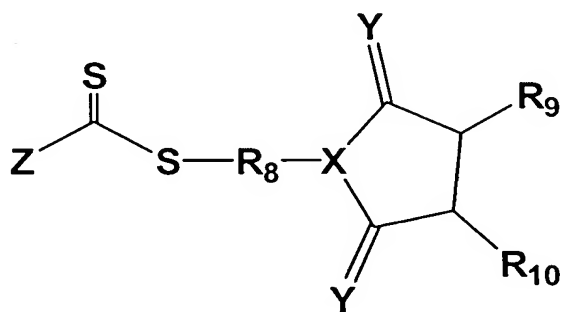


公式(III)

其中 Z 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、芳烷基、脂肪基、雜芳烷基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 、 $\text{OR}''$ 、 $-\text{SR}''$ 、 $-\text{NR}''_2$  或  $-\text{POR}''_2$ ，且上述任一

官能基，若具有碳原子，則一個或一個碳上的氫可受氟原子及鹵素原子所取代；R"之定義如上所述；而 R<sub>7</sub> 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、環烯基及脂肪基，其中飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式 (III) 所述結構之鏈轉移劑一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、-R"、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-R"CO<sub>2</sub>H、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR" 或 -OR" 所取代，其中 R" 之定義如上如述，且 R" 之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

然而，在符合公式 (III) 之可逆性區段添加鏈轉移劑中，若具有如下列公式 (IV) 所述之結構，則為更適合本發明所用之可逆性區段添加鏈轉移劑，



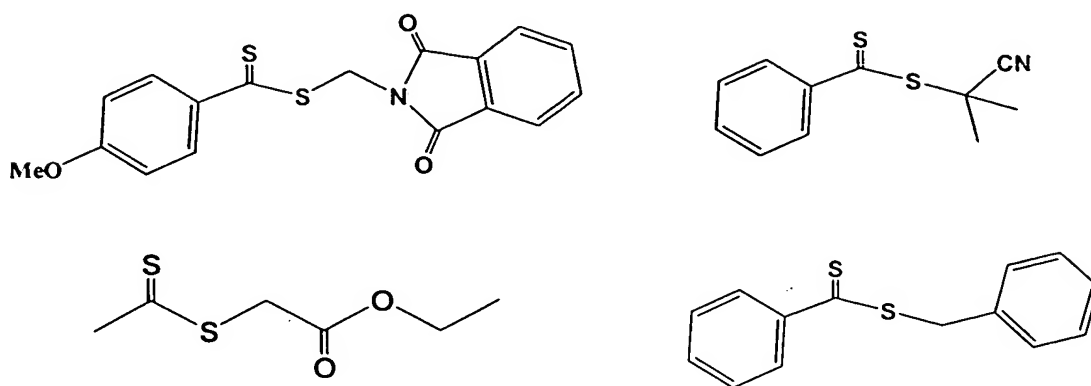
公式 (IV)

其中 Z 之定義係與上述相同；而 R<sub>8</sub> 係擇自由含有 1-12 個碳原子的飽合或不飽合之烷基、硫烷基、烷氧基、烷烯基、烷炔基、烯氧基及炔氧基所組成之族群中；而 R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 係為相同或不同之取代基，定義係與上述 R<sub>7</sub> 相同，且 R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 亦可共同構成一環烷基、雜環基、環烯基、芳基、雜芳基或是脂肪基；而 X 係為 N 或是 CH；而 Y 係為 O 或 S；且其中該具有公式 (IV) 所述結構之鏈轉移劑每一碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、



-R"、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-R"CO<sub>2</sub>H、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"或-OR"所取代，其中 R"之定義如上所述，且 R"之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

在本發明某些較佳實施例中，該鏈轉移劑可擇自下列化合物所組成之族群中：



，其中上述化合物之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、-R"、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-R"CO<sub>2</sub>H、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"或-OR"所取代，其中 R"之定義如上所述，且 R"之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

為達成本發明所述之另一目的，本發明所述之具較低聚合度分佈之樹脂組成物的製造方法，包括在至少一種之起始劑及至少一種之鏈轉移劑存在的狀況下，將一種或一種以上之相異單體進行聚合反應，其中該相異單體係擇自由壓克力單體及冰片烯衍生物所組成之族群中。

根據本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂製造方法，該樹脂產物之聚合度分佈性指數係小於或等於 1.5，其重量平均分子量係在 2000 至 30000 的範圍之間。該樹脂產物亦可作為光

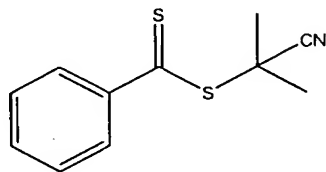
阻劑之組成成份之一。當作為光阻劑之組成成份之樹脂產物其分子量在 3000 至 25000 之間時，則所得之光阻劑將具有更佳之光阻劑效能。

以下藉由數個實施例及比較實施例並配合所附圖式，以更進一步說明本發明之方法、特徵及優點，但並非用來限制本發明之範圍，本發明之範圍應以所附之申請專利範圍為準。

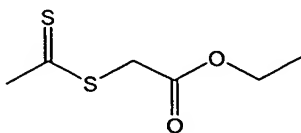
### 【實施方式】

#### 樹脂之合成

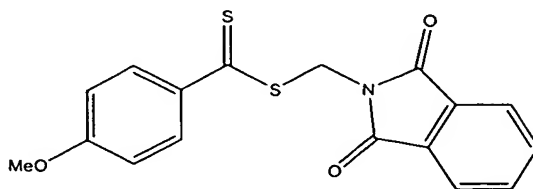
下文列出於本發明所述之實施例及比較實施例中所使用之化合物其結構、名稱及代表符號，以期使本發明所述之實施例及比較實施例能更為清楚：



RAFT1： 雙硫代苯甲酸氰基二甲基甲酯 (dithiobenzoic acid cyano-dimethyl-methyl ester)

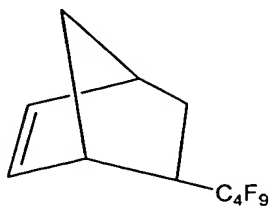


RAFT2： 硫代乙醯磺基乙酸乙酯 (thioacetyl sulfanyl-acetic acid ethyl ester)

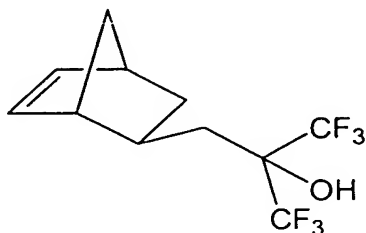


RAFT3： 4-甲氧基-雙硫代苯甲酸 1,3-二氧-1,3-二氮-異 -2-

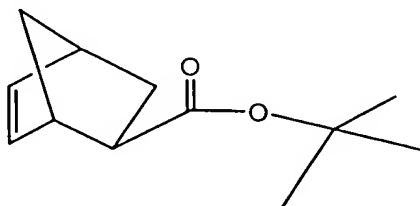
基 甲 酯 (4-methoxy-dithiobenzoic acid 1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylmethyl ester)



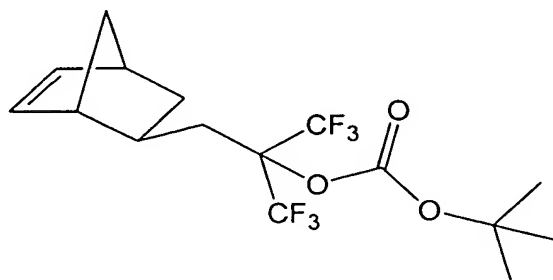
NB1 : 5- 全 氟 丁 基 - 二 環 [2.2.1] 庚 -2- 烯  
(5-butyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)



NB2 : 二 環 -2.2.1]庚 -5-烯 -2-(1,1,1-三 氟 -2-三 氟 甲 基 丙 基 -2-醇)  
(Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-(1,1,1-trifluoro-2-trifluoromethylpropan-2-ol)

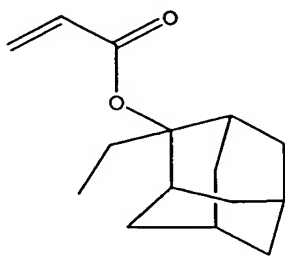


NB3 : 二 環 -[2.2.1]庚 -5-烯 -羧 酸 -異 丁 脂 (2-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylic acid tert-butyl ester)

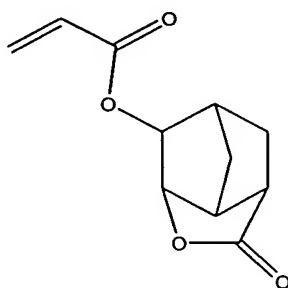


NB4 : 第 三 丁 基 3-(二 環 [2.2.1]庚 -5-烯 -2 基 -(1,1,1-三 氟 -2-三 氟 甲 基 -2- 丙 酯 ))(tert-Butyl 3-{bicyclo[2.2.1]hept-

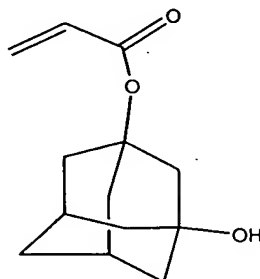
5-ene-2-yl}-1,1,1-trifluoro-2-trifluoromethyl-2-propyl carbonate)



EtAdA : 丙烯酸 2-乙基-金剛-2-基酯 (acrylic acid 2-ethyl-adamantan-2-yl ester)



HAdA : 丙烯酸 5-酮-4-氧-三環[4.2.1.0]壬-2-基酯 (acrylic acid 5-oxo-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0] non-2-yl ester)



NLA : 丙烯酸 3-醇-金剛-1-基酯 (acrylic acid 3-hydroxy-adamantan-1-yl ester)

比較實施例 1

取一聚合反應瓶，於瓶內置入雙-第三丁基過氧化物(di-tert butyl peroxide、DTBP)0.5 克(3.42mmol)作為起始劑，接著，將

反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入反應單體 NB(3) 0.5 克 (2.58mmol) 及 NB(4) 0.5 克 (1.34mmol)。然後，在封閉系統 (close system) 下進行冷凍幫浦凍融作用 (freeze-pump-thaw) 三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 150°C 並反應 3 小時，抽掉過多未反應之單體，再以甲苯溶解，接著以戊烷 (pentane) 進行聚合物之沉降，得到產物 0.42 克，所得之聚合物經由凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析後可知重量平均分子量 (Mw) 為 16150，而聚合度分佈性指數 (PDI) 為 1.88。

## 比較實施例 2

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitril, AIBN) 20 毫克作為起始劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 3ml 與反應單體乙酸第三丁酯 (tert-butyl acetate) 0.25 克 (1.95 mmol)、甲基丙烯酸酯 (methyl acrylate) 0.168 克 (1.95 mmol) 及丙烯酸 (acrylic acid) 0.14 克 (1.95 mmol)。然後，在封閉系統 (close system) 下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60°C 並反應 16 小時。待反應結束後，接著以戊烷 (pentane) 進行聚合物之沉降，得到產物 0.42 克，所得之聚合物經由凝膠滲透層析儀 (GPC) 分析後可知重量平均分子量 (Mw) 為 45165，而聚合度分佈性指數 (PDI) 為 2.07。

上述之比較實施例 1 及比較實施例 2，係為傳統之自由基聚合法，由於係單純利用自由基起始劑來進行單體之聚合，而無法有效的控制樹脂產物之分子量，所以不論其聚合反應單體係為不飽和雙鍵之壓克力單體 (比較實施例 2) 及冰片烯衍生物 (比較實施例 1)，所得之聚合產物之聚合度分佈性指數 (PDI) 之範

圍較大(約 1.8~3.5 之間)，如此一來，導致以此傳統聚合法所得之樹脂作為主要成份之光阻劑其效能(performance)降低，若利用於高解析度的半導體製程中將降低製程的穩定性。而在發明之較佳實施例中，即說明了本發明所述之樹脂製造方式，除了利用自由基起始劑來聚合單體外，更使用了鏈轉移劑(chain transfer reagent)來進行控制性自由基聚合反應，以有效及精準控制所產生之樹脂的分子量以調控樹脂之特性，進而得到如本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂。

#### 實施例 1

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈(AIBN)0.0045 克(0.027mmol)作為起始劑及 RAFT(3) 0.0125 克( 0.036mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的甲苯 1.5ml 與反應單體冰片烯(norbornene)(85%)0.75ml(5.75mmol) 及 NB(1) 1.74 克(5.58mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60℃並反應 48 小時。待反應結束後，抽乾溶劑並加入甲苯，接著以戊烷(pentane)進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.1 克經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 3610，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.28。

#### 實施例 2

在一聚合反應瓶內置入雙-第三丁基過氧化物 0.53 克(3.63mmol)，作為起始劑及 RAFT(3)0.03 克( 0.0873mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下

注入已除水過後的反應單體 NB(2) 1 克(3.65mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 145°C 並反應 24 小時。待反應結束後，抽掉未反應單體加入甲苯，接著以戊烷(pentane)進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.47 克經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 3699，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.40。

### 實施例 3

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈 4 毫克(0.024mmol)作為起始劑及 RAFT(3)16.6 毫克(0.048mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的乙酸乙酯 3ml 與反應單體乙酸第三丁酯(tert-butyl acetate)0.25 克 (1.95 mmol)、甲基丙烯酸酯(methyl acrylate)0.168g(1.95 mmol)及丙烯酸(acrylic acid)0.14 克(1.95 mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60°C 並反應 16 小時。待反應結束後，以戊烷(pentane)進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.45 克經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 5756，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.28。

### 實施例 4

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈(AIBN)4 毫克(0.024mmol)作為起始劑及 RAFT(3)16.6 毫克(0.048mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的乙酸乙酯 3ml 與反應單體乙酸第三丁酯

(tert-Butyl acrylate)0.5 克 (3.9 mmol)、甲基丙烯酸酯 (methyl acrylate)0.168 克 (1.95mmol)、丙烯酸 (acrylic acid )0.14 克 (1.95 mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60℃ 並反應 16 小時，以戊烷(pentane)進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.7 克經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 10146，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.26。

#### 實施例 5

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈 4 毫克(0.04mmol)作為起始劑及 RAFT(3) 16.6 毫克(0.048mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的乙酸乙酯(ethyl acetate, EA)3ml 與反應單體 EtAdA 0.225 克(0.96mmol)、NLA 0.2 克( 0.96 mmol)、HAdA 0.107 克(0.48 mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60℃ 並反應 72 小時，以戊烷(pentane)進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.46 克經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 9000，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.38。

#### 實施例 6

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitril, AIBN)6.5 毫克(0.04mmol)作為起始劑及 RAFT(2) 28.2 毫克(0.16mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA)3ml 與反應單體 EtAdA 0.225 克(0.96mmol)、



NLA 0.2 克( 0.96 mmol)、HAdA 0.107 克(0.48 mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60°C 並反應 24 小時，以戊烷(pentane)進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.42 克經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 9300，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.44。

#### 實施例 7

在一聚合反應瓶內置入偶氮雙異丁腈(AIBN)17.9 毫克(0.109mmol)作為起始劑及 RAFT(1) 50 毫克(0.226mmol)作為鏈轉移劑，接著，將反應瓶內的空氣置換成氮氣，且在氮氣下注入已除水過後的甲苯 3ml 與反應單體 NB(1)3.48 克(11.15mmol)及甲基丙烯酸酯(methyl acrylate)1ml(11.15mmol)。然後，在封閉系統(close system)下進行冷凍幫浦凍融作用三次，以去除反應瓶內的氧氣，接著再加熱至 60°C 並反應 16 小時。待反應結束後，抽乾溶劑並加上入甲苯，接著以戊烷進行聚合物之沉降，所得之聚合物 0.1g 經由凝膠滲透層析儀(GPC)分析後可知重量平均分子量(Mw)為 2409，而聚合度分佈性指數(PDI)為 1.20。

請參考表 1，係將比較實施例 2 與實施例 3 及實施例 4 作一比較：

	AIBN (毫克)	RAFT(3) (毫克)	乙酸第三 丁酯(克)	甲基丙烯 酯(克)	丙烯酸 (克)	Mw	PDI
比較實施例2	20	0	0.25	0.168	0.14	45165	2.07
實施例3	4	16.6	0.25	0.168	0.14	5756	1.28
實施例4	4	16.6	0.5	0.168	0.14	10146	1.26

表 1: 比較實施例 2 與實施例 3 及實施例 4 之組成成份與樹脂分子量之關係

由表中可清楚得知，以乙酸第三丁酯、甲基丙烯酯及丙烯酸作為反應單體，在只有起始劑 AIBN 的存在下(比較實施例 2)進行聚合反應時，所得之樹脂產物其聚合度分佈性指數(PDI)明顯較在鏈轉移劑參與反應的條件下(實施例 3 及實施例 4)高出許多，且亦無法有效的控制樹脂產物之分子量於一效佳之適用範圍。

綜上所述，本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其除了利用自由基起始劑來聚合單體外，更使用了鏈轉移劑來進行控制性自由基聚合反應，以有效控制所產生之樹脂的分子量以調控樹脂之特性，而且，所得到之樹脂亦同時具有較低的聚合度分佈性指數。

另外，本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂之製造方法，由於鏈轉移劑之加入，使得可利用於聚合冰片烯衍生物及使冰片烯衍生物與壓克力單體共聚，並可進一步得到具有較低聚合度分佈性指數之聚合產物。

再者，當本發明所述之具較低聚合度分佈性之樹脂應用在光阻劑的製備上，亦可輕易的調整作為光阻劑主成份的樹脂特

性，以達到提昇光阻劑效能之目的。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無。

符號說明

無。



## 拾、申請專利範圍：

1. 一種具較低聚合度分佈性之樹脂，其組成成份係包含下列成份之反應產物：

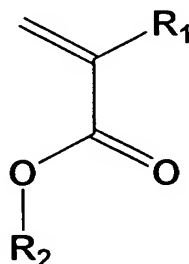
(a) 兩種或兩種以上之相異單體，其中該相異單體係為壓克力單體；

(b) 至少一種之起始劑(initiator)；以及

(c) 至少一種之鏈轉移劑(chain transfer reagent)，

其中上述具較低聚合度分佈性之樹脂其聚合度分佈性指數(polydispersity index, PDI)係小於或等於 1.5。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，該壓克力單體係為具有如下列公式(I)所述結構之壓克力單體，



公式(I)

其中 R<sub>1</sub> 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；R<sub>2</sub> 係為氫原子、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、金剛基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(I)所述結構之壓克力單體一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、-R"、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-R"CO<sub>2</sub>H、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"

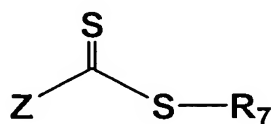
或-OR"所取代，其中 R"係視需要擇自由含有 1-12 碳原子之經取代或未經取代之烷基、硫烷基、炔氧基、烷氧基、烷脂基、烷烯基、烷炔基、烯氧基、雜環基、芳基、芳烷基、雜芳基、脂肪基及其組合物所組成之族群中，且 R"之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂組成物，其中該起始劑係為產生自由基之化合物。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂組成物，其中該起始劑係擇自由過氧化物自由基起始劑、偶氮化合物自由基起始劑及其混合物所組成之族群中。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係為可逆性區段添加鏈轉移劑(reversible addition-fragmentation chain transfer reagent)。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(III)所述之結構，

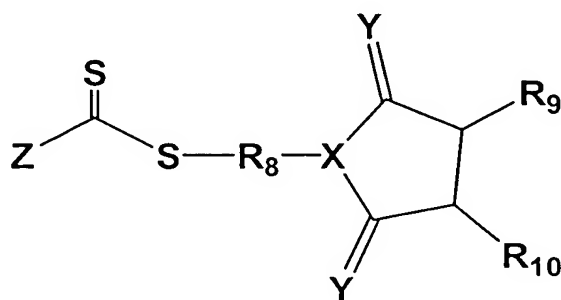


公式(III)

其中 z 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、芳烷基、脂肪基、雜芳烷基、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-COR"、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"、OR"、-SR"、-NR"<sub>2</sub> 或 -POR"<sub>2</sub>，且上述任一官能基，若具有碳原子，則一個或一個碳上的氫可受氟原子及鹵素原子所取代；R"之定義如上所述；而 R<sub>7</sub> 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環

基、多環基、芳基、雜芳基、環烯基及脂肪基，其中飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(III)所述結構之鏈轉移劑一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2R''$ 、 $-R''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-R''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{OR}''$ 所取代，其中  $R''$ 之定義如上如述，且  $R''$ 之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

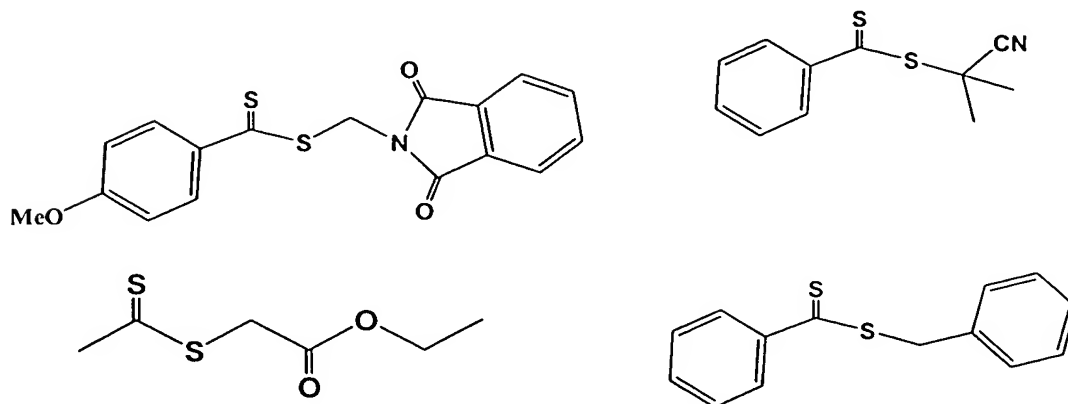
7.如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(IV)所述之結構，



公式(IV)

其中  $Z$ 之定義係與上述相同；而  $R_8$ 係擇自由含有 1-12 個碳原子的飽合或不飽合之烷基、硫烷基、烷氧基、烷烯基、烷炔基、烯氧基及炔氧基所組成之族群中；而  $R_9$ 、 $R_{10}$ 係為相同或不同之取代基，定義係與上述  $R_7$ 相同，且  $R_9$ 、 $R_{10}$ 亦可共同構成一環烷基、雜環基、環烯基、芳基、雜芳基或是脂肪基；而  $X$ 係為  $N$ 或是  $\text{CH}$ ；而  $Y$ 係為  $O$ 或  $S$ ；且其中該具有公式(IV)所述結構之鏈轉移劑每一碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2R''$ 、 $-R''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-R''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{OR}''$ 所取代，其中  $R''$ 之定義如上所述，且  $R''$ 之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係擇自下列化合物所組成之族群中：



，其中上述化合物之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{OR}''$ 所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該具較低聚合度分佈性之樹脂具有一重量平均分子量係在 2000 至 30000 的範圍之間。

10.一種具較低聚合度分佈性之樹脂，其組成成份係包含下列成份之反應產物：

(a)至少兩種之相異單體，其中該至少兩種之相異單體係同時包括壓克力單體及冰片烯衍生物；

(b)至少一種之起始劑(initiator)；以及

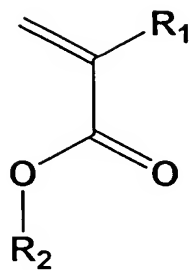
(c)至少一種之鏈轉移劑(chain transfer reagent)，

其中上述具較低聚合度分佈性之樹脂其聚合度分佈性指數(polydispersity index, PDI)係小於或等於 1.5。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之



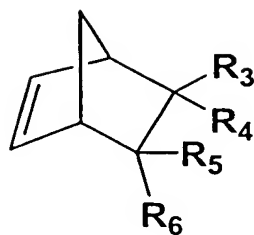
樹脂，該不飽和雙鍵之壓克力單體係為具有如下列公式(I)所述結構之壓克力單體，



公式(I)

其中  $R_1$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者； $R_2$  係為氫原子、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、金剛基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(I)所述結構之壓克力單體一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  係視需要擇自由含有 1-12 碳原子之經取代或未經取代之烷基、硫烷基、炔氧基、烷氧基、烷脂基、烷烯基、烷炔基、烯氧基、雜環基、芳基、芳烷基、雜芳基、脂肪基及其組合物所組成之族群中，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

12.如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，該冰片烯衍生物係具有如下列公式(II)所述之結構，



公式 (II)

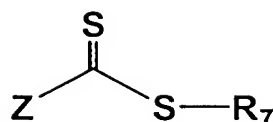
其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  可為相同或不同之取代基，且  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式 (II) 所述結構之冰片烯衍生物之一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂組成物，其中該起始劑係為產生自由基之化合物。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂組成物，其中該起始劑係擇自由過氧化物自由基起始劑、偶氮化合物自由基起始劑及其混合物所組成之族群中。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係為可逆性區段添加鏈轉移劑。

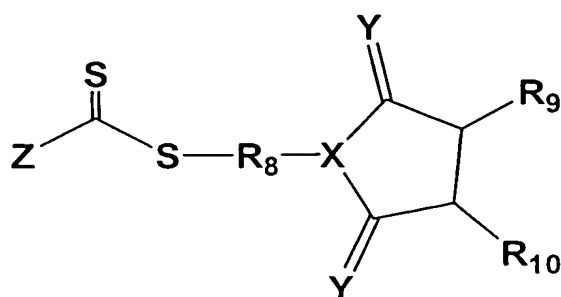
16. 如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式 (III) 所述之結構，



公式(III)

其中 Z 係為氫原子、氟原子、鹵素、氬基、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、芳烷基、脂肪基、雜芳烷基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 、 $\text{OR}''$ 、 $-\text{SR}''$ 、 $-\text{NR}''_2$  或  $-\text{POR}''_2$ ，且上述任一官能基，若具有碳原子，則一個或一個碳上的氫可受氟原子及鹵素原子所取代； $\text{R}''$ 之定義如上所述；而  $\text{R}_7$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氬基、飽合或不飽合之烷基、氬基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、環烯基及脂肪基，其中飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(III)所述結構之鏈轉移劑一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氬基、 $-\text{R}''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $\text{R}''$ 之定義如上如述，且  $\text{R}''$ 之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

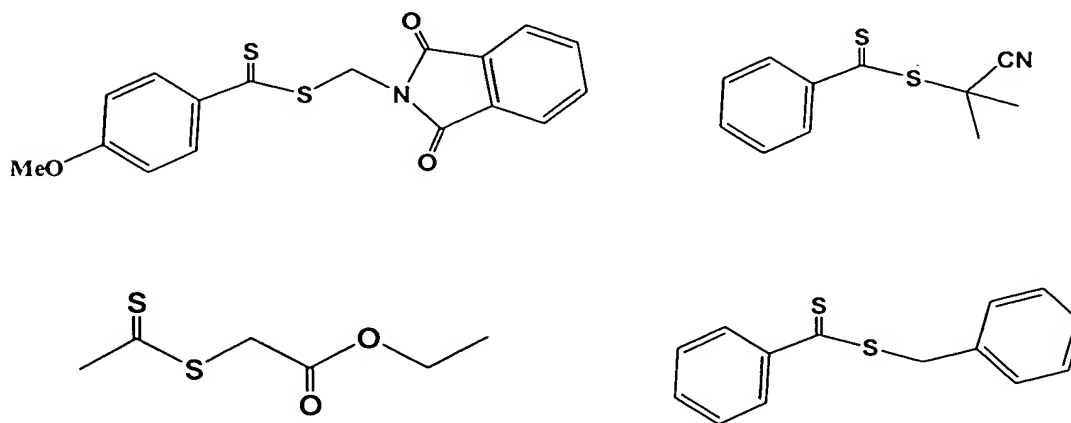
17.如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(IV)所述之結構，



公式(IV)

其中  $z$  之定義係與上述相同；而  $R_8$  係擇自由含有 1-12 個碳原子的飽合或不飽合之烷基、硫烷基、烷氧基、烷烯基、烷炔基、烯氧基及炔氧基所組成之族群中；而  $R_9$ 、 $R_{10}$  係為相同或不同之取代基，定義係與上述  $R_7$  相同，且  $R_9$ 、 $R_{10}$  亦可共同構成一環烷基、雜環基、環烯基、芳基、雜芳基或是脂肪基；而  $X$  係為  $N$  或是  $CH$ ；而  $Y$  係為  $O$  或  $S$ ；且其中該具有公式(IV)所述結構之鏈轉移劑每一碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

18. 如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係擇自下列化合物所組成之族群中：



，其中上述化合物之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

19.如申請專利範圍第 10 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該具較低聚合度分佈性之樹脂具有一重量平均分子量係在 2000 至 30000 的範圍之間。

20.一種具較低聚合度分佈性之樹脂，其組成成份係包含下列成份之反應產物：

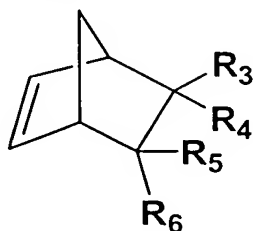
(a)至少一種之單體，其中該單體係為冰片烯衍生物；

(b)至少一種之起始劑(initiator)；以及

(c)至少一種之鏈轉移劑(chain transfer reagent)，

其中上述具較低聚合度分佈性之樹脂其聚合度分佈性指數(polydispersity index, PDI)係小於或等於 1.5。

21.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，該冰片烯衍生物係具有如下列公式(II)所述之結構，



公式(II)

其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  可為相同或不同之取代基，且  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(II)所述結構之冰片烯衍生物之一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子

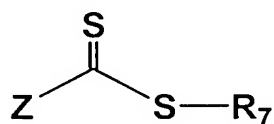
所取代。

22.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂組成物，其中該起始劑係為產生自由基之化合物。

23.如申請專利範圍第 22 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂組成物，其中該起始劑係擇自由過氧化物自由基起始劑、偶氮化合物自由基起始劑及其混合物所組成之族群中。

24.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係為可逆性區段添加鏈轉移劑(reversible addition-fragmentation chain transfer reagent)。

25.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(III)所述之結構，

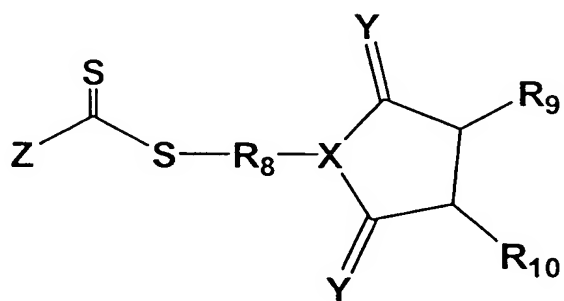


公式(III)

其中 Z 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、芳烷基、脂肪基、雜芳烷基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 、 $\text{OR}''$ 、 $-\text{SR}''$ 、 $-\text{NR}''_2$  或  $-\text{POR}''_2$ ，且上述任一官能基，若具有碳原子，則一個或一個碳上的氫可受氟原子及鹵素原子所取代； $\text{R}''$ 之定義如上所述；而  $\text{R}_7$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、環烯基及脂肪基，其中飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(III)所述結構之鏈轉移劑一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-\text{R}''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、

-R"CO<sub>2</sub>H、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"或-OR"所取代，其中 R"之定義如上如述，且 R"之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

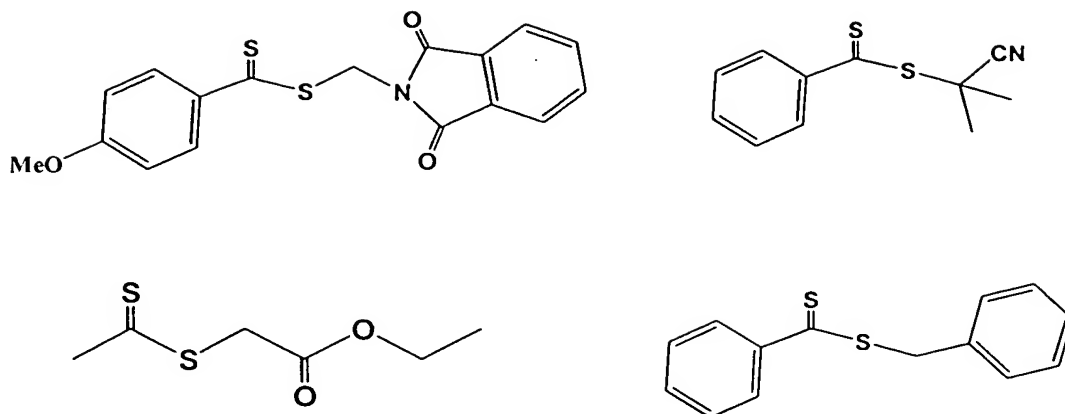
26.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(IV)所述之結構，



公式(IV)

其中 Z 之定義係與上述相同；而 R<sub>8</sub> 係擇自由含有 1-12 個碳原子的飽合或不飽合之烷基、硫烷基、烷氧基、烷烯基、烷炔基、烯氧基及炔氧基所組成之族群中；而 R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 係為相同或不同之取代基，定義係與上述 R<sub>7</sub> 相同，且 R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 亦可共同構成一環烷基、雜環基、環烯基、芳基、雜芳基或是脂肪基；而 X 係為 N 或是 CH；而 Y 係為 O 或 S；且其中該具有公式(IV)所述結構之鏈轉移劑每一碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、-R"、-CO<sub>2</sub>H、-CO<sub>2</sub>R"、-R"CO<sub>2</sub>H、-COR"、-R"CN、-CONH<sub>2</sub>、-CONHR"、-CONR"<sub>2</sub>、-OCOR"或-OR"所取代，其中 R"之定義如上所述，且 R"之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

27.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係擇自下列化合物所組成之族群中：



，其中上述化合物之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 或 $-\text{OR}''$ 所取代，其中 $R''$ 之定義如上所述，且 $R''$ 之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

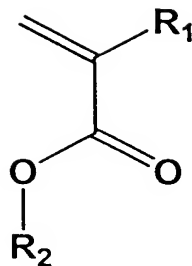
28.如申請專利範圍第 20 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該具較低聚合度分佈性之樹脂具有一重量平均分子量係在 2000 至 30000 的範圍之間。

29.一種具較低聚合度分佈性之樹脂的製造方法，包括：

在至少一種之起始劑及至少一種之鏈轉移劑存在的狀況下，將至少一種之單體進行聚合反應，其中該單體係擇自由不飽和雙鍵之壓克力單體及冰片烯衍生物所組成之族群中，且所得之較低聚合度分佈性之樹脂具有一聚合度分佈性指數 (polydispersity index, PDI) 係小於或等於 1.5。

30.如申請專利範圍第 29 項所述之一種具較低聚合度分佈性之樹脂的製造方法，該壓克力單體係為具有如下列公式(I)所述結構之壓克力單體，

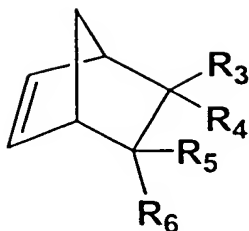




公式(I)

其中  $R_1$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者； $R_2$  係為氫原子、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、金剛基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(I)所述結構之壓克力單體一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  係視需要擇自由含有 1-12 碳原子之經取代或未經取代之烷基、硫烷基、炔氧基、烷氧基、烷脂基、烷烯基、烷炔基、烯氧基、雜環基、芳基、芳烷基、雜芳基、脂肪基及其組合物所組成之族群中，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

31.如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂的製造方法，該冰片烯衍生物係具有如下列公式(II)所述之結構，



公式(II)

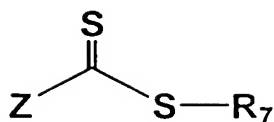
其中  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  可為相同或不同之取代基，且  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  及  $R_6$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基或是脂肪基，其中該飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(II)所述結構之冰片烯衍生物之一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

32.如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂的製造方法，其中該起始劑係為產生自由基之化合物。

33.如申請專利範圍第 32 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂的製造方法，其中該起始劑係擇自由過氧化物自由基起始劑、偶氮化合物自由基起始劑及其混合物所組成之族群中。

34.如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係為可逆性區段添加鏈轉移劑。

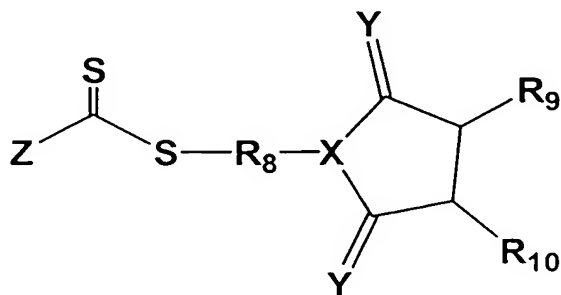
35.如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(III)所述之結構，



公式(III)

其中 Z 係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、芳烷基、脂肪基、雜芳烷基、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$ 、 $\text{OR}''$ 、 $-\text{SR}''$ 、 $-\text{NR}''_2$  或  $-\text{POR}''_2$ ，且上述任一官能基，若具有碳原子，則一個或一個碳上的氫可受氟原子及鹵素原子所取代； $\text{R}''$ 之定義如上所述；而  $\text{R}_7$  係為氫原子、氟原子、鹵素、氰基、飽合或不飽合之烷基、氨基、環烷基、雜環基、多環基、芳基、雜芳基、環烯基及脂肪基，其中飽合或不飽合之烷基含有 1-12 碳原子，係為直鏈或具支鏈者；且上述具有公式(III)所述結構之鏈轉移劑一個或一個以上之碳原子的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-\text{R}''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $\text{R}''$ 之定義如上如述，且  $\text{R}''$ 之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

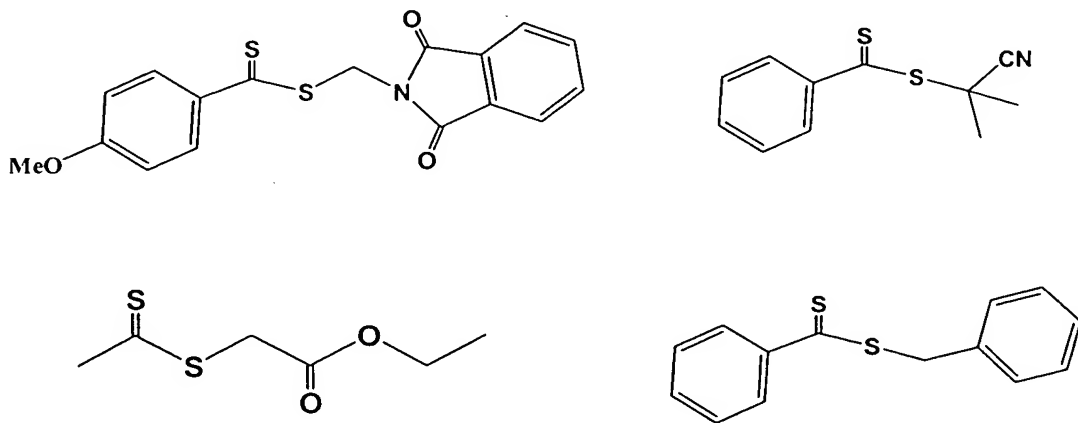
36.如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係具有如下列公式(IV)所述之結構，



公式(IV)

其中  $z$  之定義係與上述相同；而  $R_8$  係擇自由含有 1-12 個碳原子的飽合或不飽合之烷基、硫烷基、烷氧基、烷烯基、烷炔基、烯氧基及炔氧基所組成之族群中；而  $R_9$ 、 $R_{10}$  係為相同或不同之取代基，定義係與上述  $R_7$  相同，且  $R_9$ 、 $R_{10}$  亦可共同構成一環烷基、雜環基、環烯基、芳基、雜芳基或是脂肪基；而  $X$  係為  $N$  或是  $CH$ ；而  $Y$  係為  $O$  或  $S$ ；且其中該具有公式(IV)所述結構之鏈轉移劑每一碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

37. 如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該鏈轉移劑係擇自下列化合物所組成之族群中：



，其中上述化合物之一個或一個以上之碳上的氫，視需要可被氟原子、鹵素、氰基、 $-R''$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{R}''\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{R}''\text{CN}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}''$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{OCOR}''$  或  $-\text{OR}''$  所取代，其中  $R''$  之定義如上所述，且  $R''$  之一個或一個以上碳上的氫，視需要可被氟原子及鹵素原子所取代。

38.如申請專利範圍第 29 項所述之具較低聚合度分佈性之樹脂，其中該具較低聚合度分佈性之樹脂具有一重量平均分子量係在 2000 至 30000 的範圍之間。

39.一種適用於光阻劑之樹脂組成物，其組成成份係包含下列成份之反應產物：

(a)一種以上之單體，其中該單體係擇自由壓克力單體及冰片烯衍生物所組成之族群中；

(b)至少一種之起始劑；以及

(c)至少一種之鏈轉移劑，其中上述適用於光阻劑之樹脂組成物具有一聚合度分佈性指數小於或等於 1.5，且其重量平均分子量係在 2000 至 30000 的範圍之間。